

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年4月5日 (05.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/23467 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 9/00, 91/00, C08K 3/36, 3/34 (72) 発明者: 仲二見泰伸 (NAKAFUTAMI, Yasunobu) (死亡).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06600 (72) 発明者: および
- (22) 国際出願日: 2000年9月26日 (26.09.2000) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 斉藤 章 (SAITO, Akira) [JP/JP]; 〒251-0043 神奈川県藤沢市辻堂元町二丁目10番35号 Kanagawa (JP). 山田春夫 (YAMADA, Haruo) [JP/JP]; 〒236-0042 神奈川県横浜市金沢区釜利谷東六丁目17番 1-602号 Kanagawa (JP). 久保伸明 (KUBO, Nobuaki) [JP/JP]; 〒216-0031 神奈川県川崎市宮前区神木本町四丁目18番 6-202号 Kanagawa (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平11/272070 1999年9月27日 (27.09.1999) JP
特願平11/272090 1999年9月27日 (27.09.1999) JP
- (74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.)
; 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 仲二見裕美 (NAKAFUTAMI, Hiromi) (発明者(死亡)の相続人) [JP/JP]. 仲二見咲穂 (NAKAFUTAMI, Sakiho) (発明者(死亡)の相続人) [JP/JP]. 仲二見岳和 (NAKAFUTAMI, Takekazu) (発明者(死亡)の相続人) [JP/JP]; 〒214-0003 神奈川県川崎市多摩区菅稲田堤三丁目4番31号 Kanagawa (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER COMPOSITION

(54) 発明の名称: ゴム組成物

(57) Abstract: A diene-based rubber composition which has excellent processability and an improved balance between low rolling resistance and wet skid resistance and is improved in strength properties, etc. The composition comprises: 100 parts by weight of (A) a raw rubber comprising a diene-based rubbery polymer which is (A-1) a rubbery conjugated-diene polymer or rubbery conjugated-diene/styrene copolymer and in which (1) more than 60 wt.% thereof has been modified by reacting active ends of the rubbery polymer with a polyfunctional compound having two or more epoxy groups per molecule, (2) the molecular weight distribution Mw/Mn of the polymer is 1.05 to 3.0, and (3) the weight-average molecular weight of the polymer is 100,000 to 2,000,000; 1 to 100 parts by weight of (B) an extender oil for rubbers; 25 to 100 parts by weight of (C) reinforcing silica; and 1.0 to 20 parts by weight of (D) a combination of a vulcanizing agent and a vulcanization accelerator.

[続葉有]

WO 01/23467 A1



(57) 要約:

本発明は、加工性に優れ、また、更に低転がり抵抗性と耐ウエットスキッド性のバランス、強度特性等を改善したジエン系ゴム組成物を提供する。本発明の組成物は(A-1)共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体であって、(1)該ゴム状重合体の活性末端と、分子中に2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られる変性成分が60重量%を越えて含有するものであり、(2)重合体の分子量分布 M_w/M_n が1.05~3.0、(3)重合体の重量平均分子量が100,000~2,000,000であるジエン系ゴム状重合体からなる(A)100重量部の原料ゴム、及び(A)成分100重量部に対してそれぞれ、(B)1~100重量部のゴム用伸展油、(C)25~100重量部の補強性シリカ、及び(D)合計1.0~20重量部の加硫剤及び加硫促進剤からなるジエン系重合体ゴム組成物である。

明 細 書

ゴム組成物

技術分野

本発明は、シリカを充填剤として含有するゴム組成物の加工性を改善し、ヒステリシスロス特性、強度特性に優れた共役ジエン系ゴムを含むゴム組成物に関する。詳しくは、本発明は活性末端を有する共役ジエン系ゴム状重合体をエポキシ多官能化合物によって変性することにより、シリカとの親和性が改善された特定構造のジエン系ゴムを用い、オイル、シリカ、加硫剤及び加硫促進剤等を配合・混練して得られる新規な共役ジエン系重合体ゴム組成物に関し、加硫物はタイヤ用を中心に従来から共役ジエン系重合体ゴム組成物がもちいられている用途に好適に使用される。

背景技術

近年省資源、省エネルギー、加えて、環境保護の立場から排出炭酸ガスの低減の社会的要求が強まっている。自動車に対しても排出炭酸ガスの低減を目的として、自動車の軽量化・電気エネルギーの利用等様々な対応策が検討されているが、自動車共通の課題としてタイヤの転がり抵抗改善による燃費性能の改善が必要とされている。同時に自動車に対しては、走行時の安全性向上の要求も強まっている。これら自動車の燃費性能及び安全性は使用されるタイヤの性能に負うところが大きく、自動車用のタイヤに対しては、省燃費性、操縦安定性、耐久性の改善要求が強まっている。これらのタイヤ特性は、タイヤの構造・使用材料等種々の要素に左右されるが、特に路面に接するトレッド部分に用いるゴム組成物の性能が省燃費性・安全性・耐久性等のタイヤ特性への寄与が大きい。このため、タイヤ用ゴム組成物の技術的改良が多く検討・提案され、実用化されている。

例えば、タイヤトレッドのゴム性能としては、省燃費性向上にはヒステリシスロスが小さいこと、操縦安定性向上にはウェットスキッド抵抗性が高いこと、耐

久性向上には耐摩耗性の優れていることが要求されている。しかしながら、低ヒステリシスロスとウェットスキッド抵抗性との関係は相反するものであり、また耐摩耗性とウェットスキッド抵抗性との関係も相反するものであり、これらの相反する性能のバランス改良が重要であって、一つだけの性能向上では問題点の解決は難しいのが現状である。タイヤ用ゴム組成物の改良の代表的な手法は、使用する原材料の改良であり、SBRやBRに代表される原料ゴムのポリマー構造の改良、カーボンブラック・シリカ等の補強充填剤、加硫剤、可塑剤等の構造や組成の改良が行われている。

これらの中で近年特に注目されている技術は、補強充填剤として従来のカーボンブラックに代わってシリカを使用する技術である。その代表的な技術は、例えばアメリカ特許5,227,425号公報に示され、特定構造のSBRにシリカを補強充填剤として使用し、ゴム組成物の混練条件を特定することによって、トレッドゴム組成物の省燃費性能とウェットスキッド抵抗性能のバランスが向上する方法が提案されている。しかしながら、シリカを補強充填剤とするゴム組成物には幾つかの解決すべき課題がある。例えばシリカは従来のカーボンブラックに比較してゴムとの親和性が低いため、ゴム中への分散性が必ずしも良くなく、この分散性不良によって耐摩耗性の不足、強度特性の不足がおこりがちである。シリカの分散性を改良するために、ビスー（トリエトキシシリルプロピル）ーテトラスルフィドに代表されるシランカップリング剤を使用して特定の温度条件において混練し、さらに混練回数を増やしてシリカの分散を改良することが必要である。

このような状況下において、ゴム中へのシリカの分散性を改良すること及び前記シランカップリング剤の使用量を低減する事を目的として、ゴムの末端を種々のアルコキシシリル基によって変性する方法及びそれらを用いたシリカ配合ゴム組成物が、特開昭62-227908号公報、特開平8-53513号公報、特開平8-53576号公報、特開平9-225324号公報に提案されている。これらアルコキシシリル基による変性ポリマーは、アニオン重合によって得られた活性末端ポリマーに特定のアルコキシシラン化合物を反応させることによって

得られるものであるが、得られたポリマーのアルコキシシリル基が水分によって縮合しポリマーの粘度が経時変化しやすいことやシリカの分散性は改良されるものの得られたゴム配合物の粘度が増大し加工性が必ずしも良くないことが課題となっている。

さらにエポキシ化ポリマーを使用したシリカ配合組成物が、特開平 9-118785 号公報、特開平 9-221429 において提案されているが、これらの方法は変性ポリマーを得る際、過酸化水素や過酸によってエポキシ化する特別な反応工程を必要とし、またこれら配合物の加工性は必ずしも良くないのが課題である。

さらに、特開平 7-330959 号公報には、ジグリシジルアミノ基を含有する多官能化合物によってカップリングされた特定構造の SBR を使用したタイヤトレッド組成物が、工程加工性、転がり抵抗低減、耐ウエットスキッド性改善を目的として提案されている。この例においては、一定量以上のカーボンブラックの配合が加工性、耐摩耗性等の性能達成およびラジオノイズ等の電波障害防止のため必要とされている。また、ポリマーの分子量分布が特定範囲であること、特定範囲のスチレン量及び 1, 2-結合量が好ましいこと、及び、分子内に未反応のグリシジル基を 1 個以上含有することが好ましいことが開示されている。

このような状況下で、本発明は、シリカ配合において、カーボンブラックの配合量が少ない場合にあっても加工性に優れ、また、更に低転がり抵抗性と耐ウエットスキッド性のバランス、強度特性等を改善したジエン系ゴム組成物を提供する事を目的とする。

発明の開示

本発明者らは、上記の課題を解決すべくジエン系重合体の分子構造及び変性構造さらに製造方法について鋭意検討をおこない、特定の変性成分を特定量含有するゴム状重合体が優れた性能を有することを見だし本発明に至った。

すなわち本発明の上記目的は、下記ジエン系ゴム重合体組成物及びジエン系ゴム重合体加硫物を提供することにより達成された。

1. (A-1) 共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体であって、(1) 該ゴム状重合体の活性末端と、分子中に2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られる変性成分が60重量%を越えて含有するものであり、

(2) 重合体の分子量分布 M_w/M_n が1.05~3.0、

(3) 重合体の重量平均分子量が100,000~2,000,000であるジエン系ゴム状重合体からなる(A) 100重量部の原料ゴム、及び(A)成分100重量部に対してそれぞれ、

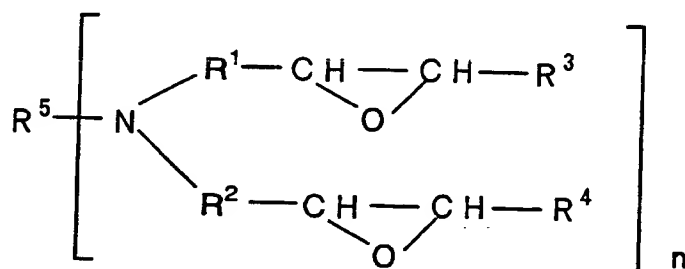
(B) 1~100重量部のゴム用伸展油、

(C) 25~100重量部の補強性シリカ、及び

(D) 合計1.0~20重量部の加硫剤及び加硫促進剤
からなるジエン系重合体ゴム組成物。

2. 該多官能化合物が更に1個以上の窒素含有基を持つ、上記1項記載のジエン系重合体ゴム組成物。

3. 該多官能化合物が下記一般式で表される、上記1項記載のジエン系重合体ゴム組成物。



ここで、 R^1 および R^2 は炭素数1~10の炭化水素基、またはエーテルおよび3級アミンのうち少なくとも1種の基を有する炭素数1~10炭化水素基、 R^3 および R^4 は、水素、炭素数1~20の炭化水素基、またはエーテルおよび3級アミンのうち少なくとも1種の基を有する炭素数1~20の炭化水素基、 R^5 は炭素数1~20の炭化水素基、またはエーテル、3級アミン、エポキシ、カルボニル、ハロゲンのうち少なくとも1種の基を有する炭素数1~20の炭化水素基で

あり、 n は1～6である。

4. 該多官能化合物が分子中に1個以上のジグリシジルアミノ基を持つ、上記3項記載のジエン系重合体ゴム組成物。

5. (A-1)成分の変性成分含有量がクロマトグラフィーで分析されたものである、上記1項記載のジエン系重合体ゴム組成物。

6. (C)成分の重量に対して、0.1～20重量%の(E)有機シランカップリング剤を更に含有する、上記1項記載のジエン系重合体ゴム組成物。

7. (F)0.1～100重量部のカーボンブラックを更に含有し、(C)成分と(F)成分の合計が30～150重量部である、上記1項記載のジエン系重合体ゴム組成物。

8. (F)成分の量が0.1重量部以上、25重量部未満である、上記7項記載のジエン系重合体ゴム組成物。

9. (A-1)成分の(2)重合体の分子量分布 M_w/M_n が1.05以上、2.2未満である、上記1項記載のジエン系重合体ゴム組成物。

10. (A)成分が、15～99重量%の(A-1)成分、及び(A-2)1～85重量%の(A-1)成分以外の加硫可能なゴム状重合体からなる、上記1項記載のジエン系重合体ゴム組成物。

11. (A-1)共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体であって、(1)該ゴム状重合体の活性末端と、分子中に2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られる変性成分が60重量%を越えて含有するものであり、

(2)重合体の分子量分布 M_w/M_n が1.05～3.0、

(3)重合体の重量平均分子量が100,000～2,000,000であるジエン系ゴム状重合体からなる(A)100重量部の原料ゴム、及び(A)成分100重量部に対してそれぞれ、

(B)1～100重量部のゴム用伸展油、及び

(C)25～100重量部の補強性シリカ、からなる初期混練成分を混練排出温度が135～180℃となる条件で1回以上初期混練し、混練後のバウンドラバ

一量を30～70重量%とし初期混練物を得て、さらに(A)成分100重量部に対して(D)合計1.0～20重量部の加硫剤及び加硫促進剤を該初期混練物に添加し、混練排出温度が120℃以下となるように混練して、加硫して得られるジエン系重合体ゴム加硫物。

12. 該初期混練成分が更に(C)成分の重量に対して0.1～20重量%の(E)有機シランカップリング剤、及び(A)成分100重量部に対して0.1～100重量部の(F)カーボンブラックのうち少なくともいずれか1つを含む、上記11項記載のジエン系重合体ゴム加硫物。

13. (A)成分が、15～99重量%の(A-1)成分、及び(A-2)1～85重量%の(A-1)成分以外の加硫可能なゴム状重合体からなる、上記11項記載のジエン系重合体ゴム加硫物。

14. (E)成分の量が(C)成分の重量に対して0.1重量%以上6重量%未満である、上記12項記載のジエン系重合体ゴム加硫物。

15. (C)成分の加熱減量(Mo)に応じて、下記の混練排出温度(Td)となるように初期混練を行う、上記11項記載のジエン系重合体ゴム加硫物。

1) $1\% \leq Mo \leq 4\%$ の場合:

$$135 \leq Td \leq 180^{\circ}\text{C}$$

2) $4\% < Mo \leq 6\%$ の場合:

$$(15 \times Mo + 75)^{\circ}\text{C} < Td \leq 180^{\circ}\text{C}$$

3) $6\% < Mo \leq 10\%$ の場合:

$$165^{\circ}\text{C} < Td \leq 180^{\circ}\text{C}$$

発明を実施するための最良の形態

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の加硫ゴム組成物は、ゴム状重合体として特定のゴム状重合体((A-1)成分)をもちいる。本発明の特定のゴム状重合体((A-1)成分)は、特定の共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状重合体であり、不活性溶媒中で、アニオン重合により得られる活性末端を有する共役ジエン系ゴ

ム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体に、分子中に2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られる変性成分が60重量%を越えてを含有するものである。

本発明において、共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体の共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましく、共重合するスチレンは、ランダム共重合したものであることが好ましい。ここで、ランダム共重合体とは、スチレンの連鎖長が30以上の成分が少ないかまたは無いものであり、具体的にはK o l t h o f fの方法でポリマーを分解し、メタノールに不要なポリスチレン量を分析する公知の方法で、ポリマー量に対し10重量%以下、好ましくは5重量%以下、また、オゾン分解による方法でポリマーを分解し、GPCによりスチレン連鎖分布を分析する公知の方法で、スチレンの連鎖長が8以上の成分がポリマー量に対し5重量%以下であるものがより好ましい。また、必要に応じ、他の共重合可能なモノマーを10重量%以下共重合してもよい。

このゴム状重合体の製造方法において、不活性溶媒としては、飽和炭化水素、芳香族炭化水素であり、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素及びそれらの混合物からなる炭化水素がもちいられる。

重合開始剤としてはアニオン重合開始剤がもちいられ、有機アルカリ金属化合物、有機アルカリ土類金属が好ましく、特に有機リチウム化合物が好適である。有機リチウム化合物としては、重合開始の能力があるあらゆる有機リチウム開始剤を含み、低分子量のもの、可溶化したオリゴマーの有機リチウム化合物、また、1分子中に単独のリチウムを有するもの、1分子中に複数のリチウムを有するもの、有機基とリチウムの結合様式において、炭素-リチウム結合からなるもの、窒素-リチウム結合からなるもの、錫-リチウム結合からなるもの等を含む。具体的には、モノ有機リチウム化合物としてn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、n-ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フ

エニルリチウム、スチルベンリチウム、多官能有機リチウム化合物として1, 4-ジリチオブタン、sec-ブチルリチウムとジイソプロペニルベンゼンの反応物、1, 3, 5-トリリチオベンゼン、n-ブチルリチウムと1, 3-ブタジエンおよびジビニルベンゼンの反応物、n-ブチルリチウムとポリアセチレン化合物の反応物、窒素-リチウム結合からなる化合物としてジメチルアミノリチウム、ジヘキシルアミノリチウム、ヘキサメチレンイミノリチウムなどがあげられる。特に好ましいものは、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムである。これらの有機リチウム化合物は1種のみならず2種以上の混合物としてももちいられる。重合反応において、スチレンを共役ジエンとランダムに共重合する目的で、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類等の非プロトン性極性化合物を添加することも実施可能である。

重合反応は、通常実施される条件、例えば、20~150℃の重合温度にて、最終的な重合体濃度が5~30重量%の濃度範囲で行われ、重合温度は、重合が発熱反応であることを考慮に入れて、モノマー及び溶媒のフィード温度、モノマー濃度及び反応器外部からの冷却ないし加熱により制御される。

本発明で用いるゴム状重合体は、活性末端を有するジエン系重合体に、分子中に2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られる変性成分を60重量%を超えて含有することが必要である。

本発明で用いる変性率が高いゴム状重合体を工業的に得るためには、変性反応前の活性末端を有するジエン系重合体を制御した方法で効率よく得る必要がある。通常、工業的に入手可能なモノマー、溶剤等には種々の有害な不純物が含まれており、それらが重合中に重合体の活性末端と反応して停止反応、転移反応を起こして重合体の活性末端は減少し、本発明の変性成分が60重量%を超えて含有する重合体を得ることは困難である。特に、80℃を超える高温で重合する際に、アルケン類、アセチレン類、水等の不純物の影響が大きい。本発明で限定される構造のジエン系重合体を得るためには、不純物量が少ないモノマーおよび溶媒が

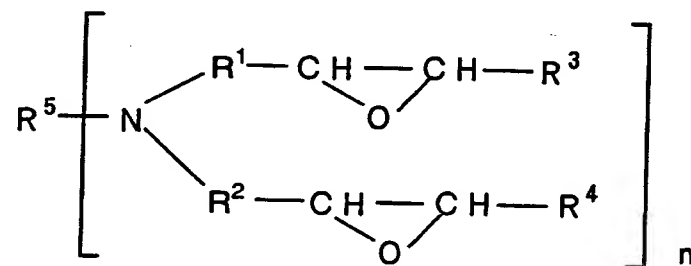
重合反応器にフィードされること、重合温度が制御されることなどが必要である。

本発明において、重合反応器にフィードされるモノマーおよび溶媒中の全ての不純物は、重合反応器にフィードされる開始剤に対し、0.40当量未満、好ましくは0.30当量以下とするべきである。具体的には、共役ジエンモノマー中の不純物としては、例えばビニルアセチレン、1,2-ブタジエン、ブチン-1等の有機アルカリ金属の複数モルと反応する化合物、アルデヒド類等の有機アルカリ金属と等モル反応する化合物、また、スチレンモノマー中の不純物としては、例えばフェニルアセチレン、ベンズアルデヒド等の有機アルカリ金属と等モル反応する化合物、また、種々のモノマー、溶剤に共通である、重合禁止剤のTBC等の有機アルカリ金属の2モルと反応する化合物、水等の有機アルカリ金属と等モル反応する化合物がある。本発明において、複数モル反応する化合物については2モル反応するとして計算することが好ましい。

これら不純物の影響を減らす方法として、当然ながら不純物の少ない原料を用いることが好ましいが、実用的には、不純物を含む原料を用い、蒸留、吸着等の化学工学的手法で除去するのが一般的である。しかし、これらの方法では十分に効果的とは言えず、一方、十分な効果を得るためには経済的に多大のコストがかかる。したがって、本発明においては、分子量が高いため微量の不純物でも大きな影響を受けることから、通常以上に不純物の影響を減らす方法として、好ましくは、重合反応器にフィードされるモノマーおよび溶媒をフィードする前に、予め不純物に相当する量の有機金属化合物、具体的には重合触媒等を反応させて実質的に不活性化する方法が好適である。これらの方法を単独で、または組み合わせて、重合反応器に供給されるモノマー溶液中に含有される不純物による重合中の活性末端の失活を大幅に減少させ、その結果として、80℃を超え、好ましくは120℃以下の温度で、工業的に効率よく変性反応を行うことが可能となる。

本発明の変性成分を含む重合体を得るために用いる変性剤としては、分子内に2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物がもちいられる。分子中に2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物としてはいかなる化合物も使用できる。具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエー

テル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ジグリシジル化ビスフェノールA等の2個以上のフェノール基を有する芳香族化合物のポリグリシジルエーテル、1,4-ジグリシジルベンゼン、1,3,5-トリグリシジルベンゼン、ポリエポキシ化液状ポリブタジエン等のポリエポキシ化合物、4,4'-ジグリシジルージフェニルメチルアミン、4,4'-ジグリシジルージベンジルメチルアミン等のエポキシ基含有3級アミン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルソトルイジン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルーp-フェニレンジアミン、ジグリシジルアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジルー1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等のジグリシジルアミノ化合物があげられる。好ましくは、分子中に2個以上のエポキシ基および1個以上の窒素含有基を持つ多官能化合物がもちいられる。より好ましくは、次の一般式の多官能化合物が用いられる。



ただし、 R^1 および R^2 は炭素数1~10の炭化水素基またはエーテルおよび、または3級アミンを有する炭素数1~10炭化水素基、 R^3 および R^4 は、水素、炭素数1~20の炭化水素基またはエーテルおよび、または3級アミンを有する炭素数1~20の炭化水素基、 R^5 は炭素数1~20の炭化水素基またはエーテル、3級アミン、エポキシ、カルボニル、ハロゲンの内すくなくとも1種の基を有する炭素数1~20の炭化水素基であり、 n は1~6である。

さらに好ましくは、ジグリシジルアミノ基を持つ多官能化合物である。また、分子内のエポキシ基の数は2個以上であることが必要であり、より好ましくは3個以上、さらに好ましくは4個以上である。ただし、これらの化合物において、

ポリマーの活性末端と反応して、活性末端を不活性化する官能基、例えば、活性水素を有する官能基、例えば水酸基、カルボキシ基、1級・2級アミノ基等を分子内に有する化合物、アルコール、アミンを脱離する官能基、例えばエーテル、アミド等を分子内に有する多官能化合物は好ましくない。一方、ポリマーの活性末端と反応して結合する官能基はあってもよく、例えばカルボニル、ハロゲン等である。

これらの分子中に2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を、好ましくは、多官能化合物のエポキシ基がポリマーの活性末端に対し0.6当量を超え、多官能化合物の分子がポリマーの活性末端に対し10倍モル以下の量比で反応される。単官能の開始剤で重合されたポリマーの活性末端の場合は、これ以下では本発明の変性成分が60重量%を超えて含有するものとならない。一方、これを超えると、未反応のエポキシ基を有する多官能化合物が増加して、かえって性能を低下させる。

ポリマーの活性末端とエポキシ基が反応すると、重合体鎖に水酸基が導入される。多官能化合物のエポキシ基がポリマーの活性末端に対し0.6当量を超え、1当量以下の場合は、大部分のポリマーの活性末端は多官能化合物のエポキシ基と反応して、複数の分子がカップリング反応し、複数の水酸基を有する変性ポリマー分子が生成する。多官能化合物のエポキシ基がポリマーの活性末端に対し1当量を超える場合は、上記の複数の水酸基を有するポリマー分子と、ポリマーの活性末端とエポキシ基が反応して生成する水酸基とともに、ポリマーに結合した多官能化合物分子中の未反応のエポキシ基の両方が存在する変性ポリマー分子の両方が生成する。分子中に2個以上のエポキシ基および1個以上の窒素含有基を持つ多官能化合物がもちいられると、ポリマーの活性末端とエポキシ基が反応して生成する水酸基とともに、窒素含有基が導入される。

本発明で用いる特定のゴム状重合体は、その多官能化合物による変性成分の含有量が重合体全体の60重量%を超えることが必要である。好ましくは、70重量%以上である。変性成分の含有量が多い場合には、充填剤のシリカとの作用効果がより発揮される。この変性成分の含有量は、変性成分と非変性成分を分離で

きるクロマトグラフィーによって測定可能である。このクロマトグラフィーの方法としては、変性成分を吸着するシリカ等の極性物質を充填剤としたGPCカラムを使用し、非吸着成分の内部標準をもちいて定量する方法、変性の前のポリマーと変性後ポリマーのGPCを測定しその形状及び分子量の変化に基づいて変性部分の量を計算する方法等がある。

本発明で用いる(A-1)成分のゴム状重合体の分子量分布 M_w/M_n は1.05~3.0の範囲である。分子量分布はGPCを使用し、標準ポリスチレンの分子量から測定する方法で求められる。分子量分布が1.05未満の場合、加工性が劣り、しかも、工業的に製造することが難しい。3.0を超える場合は、得られるゴム組成物の機械的強度が劣る。

分子量分布が2.2以上の重合体は、混練時の加工性が優れ、加工時のトルクが大きくなり、また、混練時間が短くても良いなどの特長がある。一方、分子量分布が2.2未満の場合は、一般的に加工性が劣り、特にシリカ配合においては、加工時のトルクが大きくなるため、従来はカーボンブラックを多く併用することが必要であった。本発明の場合は、特にシリカとの親和性が高められたためカーボンブラックの配合量が少ない場合にあっても加工性が優れ、さらに、得られるゴム組成物の低転がり抵抗性と耐ウエットスキッド性のバランスが優れ、強度特性もより優れたものとなる。

本発明で用いられる(A-1)成分であるゴム状重合体の重量平均分子量は100,000~2,000,000であることが必要である。重量平均分子量はGPCを使用し、標準ポリスチレンの分子量から測定する方法で求められる。重量平均分子量が100,000未満では、得られるゴム組成物の強度及び耐摩耗性が低下し、2,000,000を超える場合は、加工性が極端に低下しゴム組成物を得ることが難しくなる。

本発明で用いられる(A-1)成分であるゴム状重合体のムーニー粘度(MV-M)は、好ましくは20~200の範囲である。このムーニー粘度は、標準規格に定められるムーニー粘度計を使用し、100℃で測定されたムーニー粘度(ML1+4(100℃))である。但し、ムーニー粘度(ML1+4(100℃))の値が約15

0を超えて100℃での測定が難しい場合には、例えば130℃の温度で測定し、100℃での値に換算する。ムーニー粘度(MV-M)が20未満の場合は、得られるゴム組成物の強度及び耐摩耗性が低下し、200を超える場合は、加工性能が極端に低下しゴム組成物を得ることが難しくなる。ムーニー粘度(MV-M)は、25~180の範囲がより好ましい。

本発明の(A-1)成分であるゴム状重合体は、その加工をより容易にするために、通常のゴム用伸展油をゴム100重量部あたり20~60重量部添加した油展ゴムとして実用に供することも可能である。

本発明の(A-1)成分であるゴム状重合体のガラス転移温度は、最終的に得られるゴム組成物がゴム弾性を示すために-100~0℃の範囲が好ましい。さらに、-95~-10℃の範囲がより好ましい。本発明で使用するゴム状重合体のガラス転移温度は、ゴム組成物の使用用途によってその範囲が選択され、例えば低温性能がより重要な用途においては低い範囲のガラス転移温度を有するゴム状重合体が主体的に選択され、制動能力が要求される用途においては高い範囲のガラス転移温度を有するゴム状重合体が主体的に選択される。前記のガラス転移温度は、構成する共役ジエンとスチレンの組成による制御及び共役ジエンがブタジエン又はイソプレンの場合は、重合体連鎖におけるマイクロ構造(1,4-結合と1,2-および3,4-結合)の比率で制御出来る。本発明のゴム状重合体がポリブタジエンの場合は、ブタジエンのマイクロ結合の1,2-結合量は10~80%が好ましく、本発明のゴム状重合体がスチレン-ブタジエンランダム共重合体の場合は、スチレン量が5~45%、ブタジエン部分のマイクロ結合の1,2-結合量は10~70%の範囲であることが好ましい。

本発明の(A-1)成分であるゴム状重合体は、1種だけでなく例えば2種以上のゴム状重合体であってもよい。その場合、ポリブタジエンとスチレン-ブタジエン共重合体ゴムの場合、スチレン-ブタジエン共重合ゴムであっても、分子量・分子量分布がことなるもの、ガラス転移温度がことなるものの組み合わせであってもよい。

本発明の好ましい態様として、(A-1)成分として、変性成分の量が70重

量%以上で、ガラス転移温度が $-80 \sim -20^{\circ}\text{C}$ の範囲で、分子量分布が1.05以上、2.2未満であり、ムーニー粘度 ($\text{ML}1+4(100^{\circ}\text{C})$) が20以上、100未満であるスチレン-ブタジエン共重合ゴム10~90重量部と、変性成分が70重量%以上で、ガラス転移温度が $-50 \sim -20^{\circ}\text{C}$ の範囲で、分子量分布が2.2~3.0であり、ムーニー粘度 ($\text{ML}1+4(100^{\circ}\text{C})$) が100~200であるスチレン-ブタジエン共重合ゴム90~10重量部をもちいる場合、加工性、強度特性、低転がり抵抗性と耐ウエットスキッド性のバランスのいずれも優れたゴム組成物となる。

本発明の(B)成分のゴム用伸展油としては、従来から使用されているアロマチック系、ナフテン系、パラフィン系伸展油の他に、MES、T-DAE、T-RAE等の多核芳香族成分が少なく環境に配慮したゴム用伸展油も使用可能である。本発明においてゴム用伸展油は原料ゴム100重量部あたり1~100重量部使用される。ゴム用伸展油の量は後述する補強性シリカ充填材と補強性カーボンブラックの量に応じて増減し、加硫後の配合物の弾性率を調節するように使用される。ゴム用伸展油の量が100重量部を超えると得られるゴム組成物のヒステリシスロス性能及び耐摩耗性が悪化するので好ましくない。ゴム用伸展油の量は5~60重量部の範囲が好ましい。

本発明の(C)成分の補強性シリカとしては、湿式法シリカ、乾式法シリカ、合成ケイ酸塩系シリカのいずれのものも使用できる。補強効果及びグリップ性能改良効果が高いのは粒子径の小さいシリカであり、小粒径・高凝集タイプのものが好ましい。本発明の補強性シリカは、補強効果のある充填剤として、原料ゴム100重量部あたり25~100重量部が使用される。25重量部未満では強度その他の物理性能が劣り、100重量部を超えると硬くなりすぎたり、強度がかえって低下したりゴム性能が低下する。(C)成分の補強性シリカの量は30~90重量部が好ましい。

本発明の(D)成分である加硫剤及び加硫促進剤はゴム状重合体100重量部あたり1~20重量部の範囲で使用される。加硫剤としては代表的なものとして硫黄が使用され、その他に硫黄含有化合物、過酸化物などが使用される。また、

加硫剤促進剤してスルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系などが必要に応じた量使用される。

つぎに、本発明のゴム状重合体組成物には（E）成分として有機シランカップリング剤を使用することが可能である。有機シランカップリング剤は、補強性シリカ充填剤と原料ゴムとのカップリング作用（相互結合作用）を緊密にするために、好ましくは（C）成分である補強性シリカの0.1～20重量%が加えられる。有機シランカップリング剤の量が20重量部を超えると補強性が損なわれる。有機シランカップリング剤の量は、より好ましくは補強性シリカ充填剤の量の0.1重量%以上、6重量%未満の範囲が好ましい。

有機シランカップリング剤は、分子内にポリマーの二重結合とシリカ表面とにそれぞれ親和性あるいは結合性の基を有しているものである。その例としてはビスー[3-(トリエトキシシリル)ープロピル]ーテトラスルフィド、ビスー[3-(トリエトキシシリル)ープロピル]ージスルフィド、ビスー[2-(トリエトキシシリル)ーエチル]ーテトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどがあげられる。本発明においては、特定の変性成分を有するゴム状重合体が補強性シリカとの結合性能が高いため、有機シランカップリング剤をもちいないか、他の重合体を使用した場合に比較してシランカップリング剤の量を低減することがかえって高性能なゴム組成物を得ることが可能である。

本発明のゴム組成物では、好ましくは前記補強性シリカの性能を損なわない範囲で（F）成分として補強性カーボンブラックを使用することが可能である。補強性カーボンブラックとしては、FT、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF等の各クラスのカーボンブラックが使用でき、窒素吸着比表面積が50mg/g以上、DBP吸油量が80ml/100gのカーボンブラックが好ましい。補強性カーボンブラックの量は、原料ゴム100重量部あたり0.1～100重量部であり、（（C）成分）補強性シリカと（（F）成分）カーボンブラックの合計が30～150重量部であることが好ましい。この範囲以外では本発明の目的と

する適度なゴム性能が得られない。また、((F)成分)カーボンブラックが0.1重量部以上、2.5重量部未満であることがより好ましい。その場合、得られるゴム組成物の低転がり抵抗性と耐ウェットスキッド性のバランスが更に優れたものとなる。

本発明において、原料ゴムとして(A-1)成分だけをもちいることも可能であり、さらに(A-1)成分15~99重量%と、(A-2)成分として(A-1成分)以外の加硫可能なゴム状重合体1~85重量%からなる原料ゴムをもちいることも可能である。(A-1)成分のゴム状重合体は性能改良効果が大きく、原料ゴム中において少ない配合量でも性能の改良された加硫ゴム組成物を得ることが可能である。(A-2)成分としては、合成ゴム、天然ゴムから必要に応じ、1種以上がもちいられる。(A-2)成分を具体的に示すと、(A-1)成分以外のブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレン-ブタジエンゴム、合成ポリイソブレンゴム、また、ブチルゴム、天然ゴムから選ばれた1種以上のゴムであって、例えば、(A-2)成分の(A-1)成分以外のブタジエンゴムとしては、コバルト系、ニッケル系、ネオジム系、ウラン系等の各種触媒による高シスブタジエンゴム、リチウム系触媒による低シスブタジエンゴム、中・高ビニルブタジエンゴムがあり、(A-1)成分以外のスチレン-ブタジエンゴムとしては、スチレン含有量3~50重量%の乳化重合スチレン-ブタジエンゴム、スチレン含有量3~50重量%でブタジエン部分の1,2-結合量が10~80%の溶液重合スチレン-ブタジエンゴム、(A-1)成分以外のスチレン-イソプレン-ブタジエンゴムとしては、スチレン含有量が3~40重量%でイソブレン含有量が3~40重量%のスチレン-イソプレン-ブタジエンゴム、(A-1)成分以外の合成ポリイソブレンゴムとしては、シス1,4-結合量が90%以上の合成ポリイソブレンゴム等がある。その組成をゴム組成物の使用目的に合わせて、物性及び加工性を最適化して使用される。特に好ましい(A-2)成分としては、溶液重合スチレン-ブタジエンゴムであり、この場合、本発明の目的である低転がり抵抗性と耐ウェットスキッド性のバランスが最も優れる。

本発明の好ましい態様として、(A-1)成分として、変性成分の量が70重

量%以上でガラス転移温度が $-80 \sim -20^{\circ}\text{C}$ の範囲である特定重合体を使用し、(A-2)成分としてガラス転移温度が $-50 \sim -20^{\circ}\text{C}$ の範囲のムーニー粘度(M L 1+4(100°C))が100以上である溶液重合スチレン-ブタジエン共重合ゴムが、好ましいものとしてあげられる。

また、(A-2)成分として用いる別の好ましい溶液重合スチレン-ブタジエン共重合ゴムの例として、ムーニー粘度(M L 1+4(100°C))が150以上で分子量分布(Mw/Mn) 1.4~2.2の範囲のものがあげられ、本発明の(A-1)成分の特定のゴム状重合体との組合せで、良好な強度特性と、低転がり抵抗性と耐ウエットスキッド性のバランスが優れるゴム組成物をもたらす。

さらに、(A-2)成分として、スチレン含有量が30~50重量%で、ムーニー粘度(M L 1+4(100°C))が100以上である乳化重合スチレン-ブタジエン共重合ゴムがもちいられる。

さらに、本発明は、その他の添加剤として必要に応じて亜鉛華、ステアリン酸、加硫助剤、老化防止剤、加工助剤が目的に従った量の例えば0.1~20重量部の範囲で使用される。

本発明は、(A-1)成分または(A-1)成分と(A-2)成分および(B)成分、(C)成分、さらに必要により(E)成分、(F)成分、その他の添加剤を、混練排出温度が $135 \sim 180^{\circ}\text{C}$ となる条件でインターナルミキサーなどの公知の密閉混練機を使用して1回以上混練して、混練後のバウンドラバー量(補強性充填剤に結合した原料ゴム成分の比率)を30~70重量%とした後、さらに(D)成分として加硫剤及び加硫促進剤を添加し、インターナル・ミキサーやミキシング・ロール等の公知の混練機を用いて、混練排出温度が 120°C 以下となるように混練して、加硫して得られるジエン系重合体ゴム加硫物を提供する。混練排出温度がこれらの範囲から外れると、本発明の目的とする低転がり抵抗性と耐ウエットスキッド性のバランスが優れ、強度特性等を改善したジエン系重合体ゴム加硫物が得られない。また、バウンドラバー量は30~70重量%であることが必要である。30重量%未満では、本発明の目的とする低転がり抵抗性と耐ウエットスキッド性のバランスが優れ、強度特性等を改善したジエン系重合体ゴム加硫

物が得られない。また、70重量%を超えると混練時のトルクが高くなり加工が困難となる。バウンドラバー量は40～70重量%であることが好ましい。

本発明は、さらに、(E)成分である有機シランカップリング剤を補強性シリカの0.1重量%以上6重量%未満加え、混練排出温度が135～180℃となる条件で1回以上混練して、混練後のバウンドラバー量（補強性充填剤に結合した原料ゴム成分の比率）を30～70重量%とした後、さらに(D)成分である加硫剤及び加硫促進剤を添加し、混練排出温度が120℃以下となるように混練し、加硫することが好ましい。

また、本発明において、(C)成分である補強性シリカの加熱減量(Mo)に応じて、下記の混練排出温度(Td)

1) $1\% \leq Mo \leq 4\%$ の場合：

$$135 \leq Td \leq 180^{\circ}\text{C}$$

2) $4\% < Mo \leq 6\%$ の場合：

$$(15 \times Mo + 75)^{\circ}\text{C} < Td \leq 180^{\circ}\text{C}$$

3) $6\% < Mo \leq 10\%$ の場合：

$$165^{\circ}\text{C} < Td \leq 180^{\circ}\text{C}$$

となるように1回以上混練して、混練後のバウンドラバー量（補強性充填剤に結合した原料ゴム成分の比率）を30～70重量%とした後、さらに(D)成分である加硫剤及び加硫促進剤を添加した後、混練排出温度が120℃以下となるように混練し、加硫することが好ましい。このようにして得られるジエン系重合体ゴム加硫物は低転がり抵抗性と耐ウエットスキッド性のバランスが優れ、強度特性等が改善されたものとなる。

補強性シリカはその製造方法の違いに起因する水分の量(105℃、8時間後の加熱減量(Mo)で測定される)に従って、最終的に得られる加硫ゴム組成物の性能に差があり、本発明においては、補強性シリカの加熱減量に応じて配合物の混練温度を調整することが好ましい。加熱減量の異なるシリカは、加熱減量が6～8%程度である市販のシリカを100～120℃の範囲において、常圧下で乾燥することによって得られる。たとえば105℃の常圧下では、1～8時間程度

の乾燥により、加熱減量が1～4重量%であるシリカを得ることができる。

各々のシリカの加熱減量において、最適な温度範囲が異なるのは、補強性シリカの加熱減量分即ち補強性シリカに吸着した水分が、補強性シリカと変性ポリマーとの反応に阻害因子となるためである。従って、加熱減量が多いシリカを使用する場合には、混練排出温度が範囲の下限より低い場合においては、シリカとゴムの結合が十分に生成できず、混練排出温度が範囲より高い場合においては、組成物のスコーチ及び架橋反応が起き好ましくない。このような混練排出温度の設定が可能となることにより、工業的規模での生産性を改良する効果も可能である。

本発明において、通常実施される加硫方法で加硫され、例えば、120～200℃の温度で、好適には140～180℃の温度で加硫され、得られるジェン系重合体ゴム加硫物の状態でその性能を発揮する。

本発明のゴム状重合体は、ジェン系重合体ゴム加硫物の形態で、高性能タイヤ、オールシーズンタイヤを代表的なものとするタイヤトレッド配合物に好適に使用されるが、他のタイヤ用途や防振ゴム、ベルト、工業用品、はきものなどにもその特徴を生かして適用できる。

以下、実施例、比較例により本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

参考例 1

SBRの製法－1：

内容積10リットルで、攪拌機およびジャケットを付けた温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、不純物を除去したブタジエンを645g、スチレンを280g、シクロヘキサンを5500g、極性物質として2、2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを0.70gを反応器へ入れ、反応器内温を30℃に保持した。重合開始剤としてn-ブチルリチウムを0.85gを含むシクロヘキサン溶液を反応器へ供給した。反応開始後、重合による発熱で反応器内音

は徐々に上昇した。重合開始剤添加後7分から12分の5分間にわたって、ブタジエン75gを15g/分の速度で供給した。最終的な反応器内温は75℃に達した。重合反応終了後、重合体溶液の一部を採取した。溶剤を除去後測定した変性反応前重合体のムーニー粘度は、100℃測定で7であった。反応器に変性剤として、テトラグリシジル-1、3-ビスアミノメチルシクロヘキサンを1.2g添加し、75℃で5分間保持して変性反応を実施した。この重合体溶液に酸化防止剤を添加後、溶媒を除去し目的とする変性成分を有するスチレン-ブタジエン共重合体（試料A）を得た。この変性後の重合体のムーニー粘度は100℃測定で、65であった。

試料Aを、分析した結果、結合スチレン量が28%、結合ブタジエン量が72%であった。また、赤外分光光度計を用いた測定結果よりハンプトン法に準じて計算して求めたブタジエン部分のミクロ構造の1,2-結合量は52%であり、GPC測定によるポリスチレン換算分子量分布は、重量平均分子量(Mw)が56.3万、数平均分子量(Mn)が42.3万、分子量分布(Mw/Mn)は1.33であり、シリカ系吸着カラムを用いるGPCから求めた変性率は83重量%であった。

さらに、試料Aを得たのと同様な方法で、表1-表3に示す結合スチレン量、ブタジエン部分の1,2-結合量、ムーニー粘度、ガラス転移温度、分子量分布、変性率、変性剤の異なるスチレン-ブタジエン共重合体ゴムを試料A~試料P及び試料BA~試料BE調整した。

分子量が高い試料O、Pはアロマチック油37.5重量部の油展品として調整した。これらの中で、試料A、B、C、H、J、K、L、M、N、O、BA、BB、BC、BDは本発明の組成物の(A-1)成分として限定する範囲の重合体、試料D、E、F、G、P、BEは比較のためのものであり、本発明の組成物の(A-1)成分の範囲にない重合体である。

参考例2

SBRの製法-2:

内容積 10 リットルで、底部に入口、頭部に出口を有し、攪拌機およびジャケットを付けたオートクレーブを反応器として 2 基直列に連結し、ブタジエンを 16.38 g/分、スチレンを 8.82 g/分、*n*-ヘキサンを 132.3 g/分で混合した後、この混合溶液を活性アルミナを充填した脱水用カラムを経由し、不純物を除去するために *n*-ブチルリチウムを 0.0046 g/分の速度でスタティックミキサー中で混合した後、1 基目の反応器底部より定量ポンプを用いて連続的に供給し、さらに極性物質として 2、2-ビス(2-オキソラニル)プロパンを 0.028 g/分の速度、重合開始剤として *n*-ブチルリチウムを 0.0070 g/分の速度で直接反応器へ供給し、反応器内温を 86°C に保持した。反応器頭部より重合体溶液を連続的に拔出し、2 基目の反応器の供給した。1 基目の反応器の状態が安定した後、得られた変性反応前重合体のムーニー粘度は、100°C 測定で 55 であった。2 基目の反応器の温度を 80°C に保ち、テトラグリシジル-1、3-ビスアミノメチルシクロヘキサンを 0.009 g/分(活性リチウムに対する当量比=0.9)の速度で反応器底部から添加し変性反応をさせた。この重合体溶液に連続的に酸化防止剤を連続的に添加し変性反応を終了させ、その後溶媒を除去し目的とする変性成分を有するスチレン-ブタジエン共重合体を得た。この変性後の重合体のムーニー粘度は 100°C 測定で、165 であった。さらにこの重合体溶液にアロマチック油(ジャパンエナジー(株)製 X-140)を、重合体 100 重量部当たり 37.5 重量部添加し油展ゴム(試料 Q)を得た。

試料 Q を、分析した結果、結合スチレン量が 35%、結合ブタジエン量が 65%、赤外分光光度計を用いた測定結果よりハンプトン法に準じて計算して求めたブタジエン部分の 1、2-結合量が 35 モル%、油展後のムーニー粘度(ML 1+4、100°C)は 65、ガラス転移温度が -34°C、THF を溶媒とした GPC 測定(検出器:RI)による分子量分布は、ポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)が 65.6 万、数平均分子量(M_n)が 26.4 万、分子量分布(M_w/M_n)は 2.48 であり、GPC 曲線の形状はモノモーダルであった。また、シリカ系吸着カラムを用いる GPC 曲線から求めた変性率は 65 重量%であった。

また、試料 Q を得たのと同様な連続重合法により、BuLi 量、変性剤量。変

性剤種類を変更して、異なる構造の試料R～試料ACを得た。

また、表4に示される市販のスチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、天然ゴムも試料として使用した。

以上の試料の分析値を表1～表4に示す。なお試料の分析は以下に示す方法により行った。

1) 結合スチレン量

試料をクロロホルム溶液とし、スチレンのフェニル基によるUV254nmの吸収により結合スチレン量(S (wt %))を測定した。

2) ブタジエン部分のマイクロ構造

試料を二硫化炭素溶液とし、溶液セルを用いて赤外線スペクトルを600～1000cm⁻¹の範囲で測定して所定の吸光度よりハンプトンの方法の計算式に従いブタジエン部分のマイクロ構造を求めた。

3) ガラス転移温度

DSCを使用し、昇温速度10℃/分で測定。外挿開始温度(On set point)をT_gとした。

4) ムーニー粘度

JIS K 6300によって100℃、予熱1分で4分後の粘度を測定。

5) 分子量及び分子量分布

ポリスチレン系ゲルを充填剤としたカラム3本連結して用いたGPCを使用してクロマトグラムを測定し、標準ポリスチレン使用して検量線により分子量及び分子量分布を計算。

6) 変性率

シリカ系ゲルを充填剤としたGPCカラムに、変性した成分が吸着する特性を応用し、試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液に関して、上記5のポリスチレン系ゲル(昭和電工製: Shodex)のGPCと、シリカ系カラムGPC(デュボン社製Zorbax)の両クロマトグラムを測定し、それらの差分よりシリカカラムへの吸着量を測定し変性率を求めた。

実施例

表1～表4に示す試料を原料ゴムとして、表5に示す配合を用い下記の混練方法でゴム配合物を得た。

混練方法：

外部より循環水による温度制御装置を付属した密閉混練機（内容量1.7リットル）を使用し、第一段の混練として、充填率65%、ローター回転数66/77rpmの条件で、原料ゴム、充填材（シリカおよびカーボンブラック）、有機シランカップリング剤、アロマチックオイル、亜鉛華、ステアリン酸を混練した。（混練手順は、表6に示す）。この際、密閉混合機の温度を制御し、異なる排出温度のゴム組成物を得た。

ついで、第二段の混練として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、老化防止剤を加え、シリカの分散を向上させるため再度混練した。この場合も、混合機の温度により排出温度を調整した。

冷却後、第三段の混練として、70℃に設定したオープンロールにて、硫黄、加硫促進剤を混練した。

これを成型し、160℃で所定時間、加硫プレスにて加硫し、以下のタイヤ性能を示す物性の性能を測定した。

1) バウンドラバー量：

第2段混練終了後サンプリングした組成物0.2gを約1mm角に裁断してハリスかご（100メッシュ金網製）へ入れ重量測定。トルエン中に24時間浸漬後、重量を測定し、非溶解成分の量から、充填剤に結合したゴムの量を計算してバウンドラバー量とした。

2) 配合物ムーニー粘度：

ムーニー粘度計を使用し、JIS K 6300により、130℃で、予熱1分、2回転4分後の粘度を測定。ムーニー粘度が80を大幅の超える場合は加工性が劣る。ムーニー粘度が30以下では粘着が大きく加工しにくくなる。

3) 300%モジュラス及び引張強度：

JIS K 6251の引張試験法により測定。

4) 省燃費特性：

50℃における $\tan \delta$ で試験。レオメトリックス社製 アレス粘弾性試験装置にて、ねじり方式により、周波数10Hz、歪み3%、50℃で測定。数字が小さい方が省燃費性能良好。

5) ウェットスキッド抵抗性能：

0℃における $\tan \delta$ で試験。レオメトリックス社製 アレス粘弾性試験装置にて、ねじり方式により、周波数10Hz、歪み3%、0℃で測定。数字が大きい方がウェットスキッド抵抗性能良好。

実施例1-1～1-3、比較例1-1～1-4

本発明で特定する変性成分を有する試料A、B、C、変性剤は本発明と同じであるが変性量が本発明の限定の範囲外にある試料D、変性剤が本発明の範囲外の試料E、F、変性していない試料Gを原料ゴムとして使用し、本発明で限定するシリカを含有する配合（配合S-1）を用いて加硫ゴム組成物を作成し、その性能を評価した。なお、シリカは、その吸着水量Mo（加熱減量分：105℃、8時間で常圧乾燥）が5.4%のものを使用した。その測定結果を表7に示す。

表7から明らかなごとく、実施例1-1～1-3の本発明の限定内のゴム状重合体を使用した加硫ゴム組成物は、同じシリカを含む配合において、比較例1-1～比較例1-4の組成物に比較して、良好な省燃費性を有し、ウェットスキッド性も良好である。

実施例2-1、比較例2-1～2-4

本発明の特定のスチレン-ブタジエンゴムの試料A、変性剤は本発明と同じであるが変性量が本発明の限定の範囲外にある試料D、市販乳化重合SBRのRB、市販溶液重合SBRの試料RCを使用し、表8に示した異なる配合で得た加硫ゴム組成物の性能測定結果を表8に示した。シリカは、その吸着水量Moが5.4%のものを使用した。

表8の結果から明らかなごとく、本発明の限定のシリカ配合組成物は、カーボ

ンブラック配合（配合S-11）の比較例2-1に比べて良好な省燃費性を示す。さらに実施例2-1の組成物は、乳化重合SBR（RB）を用いた比較例2-3のカーボンブラック配合組成物に比較して、大幅に良好な省燃費性能を示し、市販溶液重合SBRの試料RCを用いた比較例2-4のカーボンブラック配合組成物に比較しても、大幅にウェットスキッド性能を改良しつつ、省燃費性が改良されている。

実施例3-1～3-4

本発明で限定するスチレンーブタジエンゴムの構造の範囲内にある試料H、J、Kを使用し実施例1と同様に加硫ゴム組成物を得た。シリカは吸着水量Moが5.4%のものを使用した。これらの組成物の性能評価結果を表9に示した。

表9の結果から明らかなごとく、本発明の限定内の試料を使用した実施例3-1～3-4の加硫ゴム組成物は、良好な加工性、引張強度、省燃費性とウェットスキッド性のバランスを示す。

実施例4-1～4-2、比較例4-1～4-2

本発明で限定するスチレンーブタジエンゴムの構造の範囲内にある試料O及びQを使用し実施例1と同様に、充填剤量が多い配合の加硫ゴム組成物を得た。シリカはその吸着水量Moが5.4%のものを使用した。また比較のために本発明の範囲外にある溶液重合スチレンーブタジエンゴム試料Pを用いた加硫ゴム組成物を得た。これらの組成物の性能評価結果を表10に示した。

表10の結果から明らかなごとく、本発明の限定内の試料を使用した実施例4-1、4-2の加硫ゴム組成物は、良好な加工性、省燃費性とウェットスキッド性のバランスを示す。これに対し、本発明範囲外の試料Pを使用した組成物は粘度が高くて加工性が劣る。

実施例5-1～5-3、比較例5-1～5-2

本発明の特定のスチレンーブタジエンゴムの試料Aと、市販の溶液重合スチレ

シーブタジエンゴムの試料R Fを用い、表5のS-2配合の加硫ゴム組成物を作成した。シリカは吸着水量M₀が5.4%のものをを使用した。表11に性能評価結果を示す。

表11に示されるように、本発明の範囲内で試料を使用した場合は良好な省燃費性を示すが、範囲外では性能の改良効果は少ない。

実施例6-1～6-16、比較例6-1～6-6

本発明の限定の範囲内にあるスチレンーブタジエンゴムの試料A、H、O、Lを用い、ブタジエンゴム（試料RD）、乳化重合スチレンーブタジエンゴム（試料RA及びRB）、さらに本発明の（A-1成分）の限定にない溶液重合SBRである試料D、P、R、Sを用いて表12記載の加硫ゴム組成物を調整した。シリカは吸着水量M₀が5.4%のものをを使用した。性能評価結果を表12に示す。

各種のスチレンーブタジエンゴム及びブタジエンゴムをブレンドして用いた場合でも、本発明の限定の範囲内にある試料を用いた各ゴム組成物は、いずれも本発明の範囲外となる比較例の加硫ゴム組成物と比較して、加工性を保持しつつ、良好な省燃費性能とウェットスキッド性能を示す。

実施例7-1～7-2、比較例7-1

本発明の限定の範囲内にあるスチレンーブタジエンゴムの試料N、Mを用いて表13に示す実施例7-1、7-2の天然ゴムとブレンド組成物を調整し、比較例7-1の天然ゴム単独組成物と性能を比較した。シリカは吸着水量M₀が5.4%のものをを使用した。

表13に示されるように、本発明の重合体は、天然ゴムの省燃費性を改善する。

実施例8-1、比較例8-1～8-4

本発明で特定する変性成分を有する試料Q、変性剤の異なる試料T、変性剤は本発明と同じであるが変性成分が本発明の限定の範囲外にある試料X、標準的な乳化重合スチレンーブタジエンゴムである試料RHを原料ゴムとして使用し、本

発明で限定するシリカを含有する配合（配合S-2）及び一般的なカーボンブラック配合（配合R-12）で加硫ゴム組成物を作成し、その性能を評価した。シリカは吸着水量M₀が5.4%のものを使用した。その測定結果を表14に示す。

表14から明らかなごとく、実施例8-1の組成物は、同じシリカを含む配合において、比較例8-2（試料T）及び比較例8-3（試料X）の組成物に比較して、良好な省燃費性及びウェットスキッド性を示す。また、カーボンブラック配合（比較例8-1）よりも省燃費性能が大幅に優れ、さらに比較例8-4の乳化重合SBRを用いた加硫ゴム組成物よりも、優れた省燃費性能とウェットスキッド性を有する。

実施例9-1～9-3、比較例9-1～9-2

本発明の特定のスチレンーブタジエンゴムの試料Aを使用し、表5に示したシリカ量及びカーボンブラック量が異なる各配合で得た加硫ゴム組成物の性能測定結果を表15に示した。シリカは吸着水量M₀が5.4%のものを使用した。

表15の結果から明らかなごとく、本発明で示したシリカの配合量の範囲において試料Aを用いた組成物は、比較のカーボンブラック量が多い組成物に比べて優れた省燃費性能を示す。

実施例10-1～10-3、比較例10-1

本発明で限定するスチレンーブタジエンゴムの構造の範囲内にある試料U、V、Zを使用し、表5に示されるS-2配合の加硫ゴム組成物を得た。また比較のために本発明の範囲外のスチレンーブタジエンゴム試料Wを用いた加硫ゴム組成物を得た。シリカは吸着水量が5.4%のものを使用した。これらの組成物の性能評価結果を表16に示した。

表16の結果から明らかなごとく、本発明の限定内の試料を使用した加硫ゴム組成物は、引張強度、省燃費性と、大きく良好なウェットスキッド性の示すのに対し、本発明範囲外の加硫ゴム組成物は省燃費性が大きく劣る。

実施例 11-1 ~ 11-5、比較例 11-1

本発明の限定の範囲内にあるスチレン-ブタジエンゴムの試料U、V、ブタジエンゴム（試料RD）、乳化重合スチレン-ブタジエンゴム（試料RA）、天然ゴム（試料RE）を用いて表17記載の加硫ゴム組成物を調整した。シリカは吸着水量が5.4%のものをを使用した。性能評価結果を表17に示した。

スチレン-ブタジエンゴムをブレンドして用いた場合でも、本発明の限定の範囲内にある試料U及び試料Vを用いた組成物は、乳化重合スチレン-ブタジエンゴムの組成物（比較例11-1）に比較して良好な省燃費性能とウェットスキッド性能のバランスを示す。

実施例 12-1 ~ 12-6、比較例 12-1 ~ 12-3

本発明の限定の範囲内にあるスチレン-ブタジエンゴムの試料Q、市販の乳化重合スチレン-ブタジエンゴム（試料RA・試料RH）、市販の溶液重合スチレン-ブタジエンゴム（試料RC、試料RF、試料RG）を用いて表18記載の加硫ゴム組成物を調整した。シリカは吸着水量5.4%のものをを使用した。性能評価結果を表18に示した。これらのゴムをブレンドして用いた場合でも、本発明の限定の範囲内にある試料Qを用いた組成物（実施例12-1 ~ 12-6）は、範囲外の組成物（比較例12-1 ~ 12-3）に比較して良好な省燃費性能及びウェットスキッド性を示す。

実施例 13-1 ~ 13-8

原料ゴムとして、本発明の限定の範囲内にある試料Jを使用し、表19に示される加熱減量が異なるシリカを用い、表19に示す第一段排出温度及び第二段排出温度に調整してシリカ配合物を調整し、第三段は温度70℃で加硫剤系を加え、所定の試料形状に成型して160℃で30分間プレス加硫し、本発明で限定する範囲内の実施例13-1 ~ 13-8の組成物を得た。これらの組成物の性能測定結果を表19に示す。

表19から明らかなごとく、実施例13-1 ~ 13-7の本発明の限定内の条

件で調整し加硫ゴム組成物はバウンドラバー量が多く、高いウェットスキッド性を保持しつつ、省燃費性が良好である。

実施例 14-1～14-6、比較例 14-1～14-3

本発明の限定内にある試料 J 及び試料 Q を原料ゴムとして用い、表 5 及び表 20 に示す有機シランカップリング剤の量を変化させた配合で、表 20 に示す第一段排出温度及び第二段排出温度に調整してシリカ配合物を調整し、第三段は温度 70℃ で加硫剤系を加え、所定の試料形状に成型して 160℃ で 30 分間プレス加硫し、本発明で限定する範囲内の実施例 14-1～14-5 の組成物及び本発明の限定外の比較例 14-1～14-3 の組成物を得た。シリカは吸着水量 M₀ が 5.4% のものを使用した。これらの組成物の性能測定結果を表 20 に示す。

表 20 から明らかなごとく、実施例 14-1～14-6 の本発明で限定する原料ゴムを使用し、本発明の限定内の有機シランカップリング剤量で配合して得た加硫ゴム組成物は、バウンドラバー量が多く良好なポリマー／シリカの分散を示し、加工性が良好であり、高いウェットスキッド性を保持しつつ、良好な省燃費性を示す。これに対し、原料ゴムとして、本発明の範囲外である試料 F を使用した比較例 14-1～14-3 の組成物は、いずれもバウンドラバー量が少なく、加硫組成物も 300% モジュラスが低くて補強効果が劣り、更に省燃費性能とウェットスキッド性能が劣る。

実施例 15-1～15-6、比較例 15-1～15-2

原料ゴムとして、活性リチウムあたり 1 当量を超えるテトラグリシジル-1、3-ビスアミノメチルシクロヘキサンによって変性された試料 B A、B B、B C 及び活性リチウムあたり 1 当量以下の変性剤量である試料 B D、四塩化ケイ素カップリングの試料 B E を使用し、表 5 に示す配合で、表 21 に示す第一段排出温度及び第二段排出温度に調整してシリカ配合物を調整し、第三段は温度 70℃ で加硫剤系を加え、所定の試料形状に成型して 160℃ で 30 分間プレス加硫し、本発明で限定する範囲内の実施例 15-1～15-6 の組成物及び本発明の限定

外の比較例 15-1～15-2 の組成物を得た。シリカは吸着水量 M_o が 6.5 % のものを使用した。これらの組成物の性能測定結果を表 21 に示す。

表 21 から明らかなごとく、実施例 15-1～15-5 に示す本発明の特定範囲の変性剤添加量で得たスチレン-ブタジエン共重合体を使用して調整した加硫ゴム組成物は、高いウェットスキッド性しつつ、良好な省燃費性を示すのに対し、本発明の限定外の試料を用いた同じ配合の比較例 15-1～比較例 15-2 の組成物は、省燃費性とウェットスキッド性が劣る。

実施例 16-1～16-6、比較例 16-1～16-3

原料ゴムとして、表 22 に示すテトラグリシジルー 1、3-ビスアミノメチルシクロヘキサンの変性剤量が、活性リチウムあたり 1 当量を超えるアロマ油展品の試料 AA～試料 AC 及び試料 BA 比較とする試料 T、Y を用い、表 22 に示す第一段排出温度及び第二段排出温度に調整してシリカ配合物を調整し、第三段は温度 70℃ で加硫剤系を加え、所定の試料形状に成型して 160℃ で 30 分間プレス加硫しゴム組成物を得た。シリカは吸着水量 M_o が 6.5 % のものを使用した。これらの性能の測定結果を表 22 に示す。

表 22 の結果から明らかなように、実施例 16-1～16-6 に示す、変性剤の添加量が本発明の範囲である試料 AA、AB、AC、BA を使用した組成物は、高いウェットスキッド性能を保持しつつ、良好な省燃費性を示すのに対し、変性剤が範囲外の試料 T、非変性の試料 Y を使用した組成物は、省燃費性能が劣る。

実施例 17-1～17-5

原料ゴムとして、表 23 に示す本発明の範囲内の試料 A、試料 AA、試料 BA、試料 Q を用い、表 23 に示す第一段排出温度及び第二段排出温度に調整してシリカ配合物を調整し、第三段は温度 80℃ で加硫剤系を加え、所定の試料形状に成型して 160℃ で 30 分間プレス加硫しゴム組成物を得た。シリカは吸着水量 M_o が 5.4 % のものを使用した。これらの性能の測定結果を表 23 に示す。

表 23 の結果から明らかなように、実施例 17-1～17-5 に示す、本発明

の範囲である試料を混合して用いた組成物は、高いウエットスキッド性能を保持しつつ、良好な省燃費性を示す。

表 1

試料 記号	結合スチレン 量(wt%)	ブタジエン 1,2-結含量 (% in BD)	T _g (°C)	変性剤	変性剤量 (当量/活性リ チウム)	変性率 (%)	M _w (10 ⁴)	M _w /M _n	ムーニー粘度 (ML1+4, 100°C)	備考
A	28	52	-32	TGAMH *1	0.99	83	56.3	1.33	65	
B	28	52	-32	EPPD *2	0.90	80	50.5	1.85	63	
C	28	52	-32	TGAMH	0.75	65	49.4	1.25	65	
D	28	52	-32	TGAMH	0.60	50	46.2	1.45	62	
E	28	52	-32	SnCl ₄ *3	0	0	51.5	1.47	65	SnCl ₄ /Li=0.9
F	28	52	-32	SiCl ₄ *4	0	0	50.4	1.65	65	SiCl ₄ /Li=0.9
G	28	52	-32	なし	0	0	45.8	1.18	65	
H	20	64	-34	TGAMH	0.95	81	54.8	1.38	67	
J	35	40	-32	TGAMH	0.95	75	51.3	1.44	65	
K	28	39	-40	TGAMH	0.95	78	46.7	1.46	56	
L	15	45	-55	TGAMH	0.95	78	50.8	1.42	67	
M	10	39	-65	TGAMH	0.95	80	52.3	1.37	62	
N	0	18	-92	TGAMH	0.95	70	49.8	1.40	55	

*1 TGAMH: テトラグリンジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン

*2 EPPD エポキシ化液状ポリブタジエン

*3 SnCl₄ : 四塩化スズ*4 SiCl₄ : 四塩化ケイ素

表2

試料 記号	結合スチレン 量(wt%)	ブタジエン 1,2-結合 (% in BD)	T _g (°C)	変性剤	変性剤量 (当量/活 性リチウム)	変性率 (%)	M _w (10 ⁴)	M _w /M _n	油展量 (重量部)	油展ム- ニ-粘度 (ML1+4, 100°C)	備考
O	29	50	-33	TGAMH	0.90	72	66.5	1.77	37.5	63	
P	35	36	-33	SiCl ₄	0	0	75.2	1.65	37.5	85	SiCl ₄ /Li=0.9
Q	35	35	-34	TGAMH	0.90	65	65.6	2.48	37.5	65	
R	28	52	-31	TGAMH	0.85	59	65.2	2.44	37.5	62	
S	26	63	-26	TGAMH	0.50	40	61.3	2.33	37.5	58	
T	35	35	-34	SiCl ₄	0	0	65.2	2.55	37.5	66	SiCl ₄ /Li=0.9
U	42	36	-24	TGAMH	0.90	70	63.8	2.33	37.5	60	
V	25	65	-27	TGAMH	0.95	65	61.0	2.42	37.5	55	
W	42	36	-24	TGAMH	0.70	40	62.2	2.56	37.5	67	不純物多いブタ ジエン使用
X	35	35	-34	TGAMH	0.50	35	67.1	2.90	37.5	64	不純物多いブタ ジエン使用
Y	35	35	-34	なし	0	0	63.0	2.33	37.5	62	
Z	33	53	-22	TGAMH	0.90	65	74.7	2.23	37.5	75	
AA	35	33	-36	TGAMH	4.0	75	71.3	1.95	37.5	70	
AB	35	33	-36	TGAMH	1.8	78	67.1	2.30	37.5	64	
AC	25	65	-25	TGAMH	3.0	80	68.3	2.03	37.5	67	

表 3

試料 記号	結合スチレン 量(wt%)	ブタジエン 1,2-結含量 (% in BD)	T _g (°C)	変性剤	変性剤量 (当量/活性リ チウム)	変性率 (%)	M _w (10 ⁴)	M _w /M _n	ムーニー粘度 (ML1+4, 100°C)	備考
BA	35	40	-32	TGAMH	2.0	83	44.6	1.55	69	
BB	35	40	-32	TGAMH	4.0	85	42.1	1.61	61	
BC	35	40	-32	TGAMH	2.0	83	43.8	1.83	65	
BD	35	40	-32	TGAMH	0.95	75	52.3	1.44	65	
BE	35	40	-32	SiCl ₄	0	0	53.3	1.47	68	SiCl ₄ /Li=1.2

表 4

試料記号	試料名	結合スチレン量 (wt%)	ブタジエン部分 1,2-結合 (% in BD)	ガラス転移温 度T _g (°C)	非油展ム-ニ-粘度 (ML1+4,100°C)	油展量 (重量部)	油展ム-ニ-粘度 (ML1+4,100°C)	備考
RA	SBR1721 (乳化重合品)	40	17	-36	-	37.5	55	市販品
RB	SBR1500 (乳化重合品)	23.5	17	-57	52	-	-	市販品
RC	アサレン1204 (溶液重合品)	25	32	-56	56	-	-	旭化成工業製品
RD	高シスBR	0	2	-108	40	-	-	市販品
RE	天然ゴムRSS#1	0	-	-68	-	-	-	市販品
RF	タフテン3335 (溶液重合品)	35.5	33	-34	-	37.5	55	旭化成工業製品
RG	タフテン2530 (溶液重合品)	25	13	-70	-	37.5	40	旭化成工業製品
RH	SBR1712 (乳化重合品)	23.5	17	-57	-	37.5	52	市販品

表5

配 合 名	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-11	S-12	S-13
ゴム状重合体 合計量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
アロマチック油 *1	20	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	20	37.5	37.5
シリカ *2	50	50	65	40	65	65	65	0	0	20
カーボンブラックN339*3	5	20	5	30	5	5	5	60	70	50
シランカップリング剤 *4	5	5	6	4	3	1	0	0	0	2
亜鉛華	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5	5	2.5
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1
老化防止剤3c *5	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2
ワックス	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1	1.5
硫黄	1.4	1.4	1.4	1.4	2.0	2.5	2.7	1.6	2.2	1.7
促進剤CZ *6	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.2	1.6	1.7
促進剤D *7	2	2	2	2	2	2	2	0	0	0
合計	192.1	224.6	225.6	223.6	223.2	221.7	220.9	192.3	221.3	219.9

(表中の数字の単位はすべて重量部)

*1: ジャパンエナジー(株)製 商品名: ソニックX-140

*2: Degussa社製 商品名: ULTRASIL VN3

*3: 東海カーボン(株)製 商品名: シーストKH

*4: Degussa社製 シランカップリング剤Si69 物質名: ビス- [3- (トリエトキシシリル) -プロピル] -テトラスルフィド

*5: 物質名 N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

*6: 物質名 N-シクルヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

*7: 物質名 ジフェニルグアニジン

表 6

◎第一段混練(B型密閉混練機、温度は混練ごとに設定)	
経過時間	操 作
0分	ゴム投入
0分30秒	酸化亜鉛、ステアリン酸投入
1分00秒	シリカ、カーボンブラック、シランカップリング剤投入
3分30秒	ラムを上げて掃除
4分00秒	排出
排出後	配合物温度測定後、10インチロールで、分出し／冷却
◎第二段混練(B型密閉混練機、温度は混練ごとに設定)	
0分	第一段混練組成物、老化防止剤投入
2分	排出
排出後	配合物温度測定後、10インチロールで、分出し／冷却
◎第三段混練(10インチミキシングロール、70℃設定)	
0分	第二段混練組成物
0分15秒	硫黄、加硫促進剤投入
3分	排出し、成型

表 7

番号	試料記号	変性率	配合名	第一段/第二段 混練排出温度 [°C]/[°C]	パウンド ラパー量 [wt%]	加工性 配合物粘度 (130°C)	加硫物性		
							引張強度 (MPa)	省燃費性 ($\tan \delta$, 50°C)	ウエットスキッド 性 ($\tan \delta$, 0°C)
実施例 1-1	A	83	S-1	159/158	52	62	17.5	0.147	0.802
実施例 1-2	B	80	S-1	162/162	46	62	16.7	0.170	0.765
実施例 1-3	C	65	S-1	160/160	50	64	16.7	0.158	0.831
比較例 1-1	D	50	S-1	162/160	38	58	17.4	0.200	0.746
比較例 1-2	E	0	S-1	161/162	33	41	14.5	0.214	0.738
比較例 1-3	F	0	S-1	160/160	32	60	15.1	0.210	0.745
比較例 1-4	G	0	S-1	159/158	26	63	14.8	0.210	0.757

表 8

番号	試料記号	配合名	シリカ/カーボン量[重量部]	第一段/第二段混練排出温度 [°C]/[°C]	バウンドラバー量 [wt%]	加工性 配合物粘度 (130°C)	加硫物性		
							引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ, 50°C)	ウエットスキット性 (Tan δ, 0°C)
実施例2-1	A	S-1	50/5	159/158	52	62	17.5	0.147	0.802
比較例2-1	A	S-11	0/60	164/164	32	53	17.8	0.202	0.790
比較例2-2	D	S-1	50/5	162/160	38	63	17.4	0.200	0.746
比較例2-3	RB	S-11	0/60	160/161	28	42	23.3	0.233	0.294
比較例2-4	RC	S-11	0/60	162/162	29	40	23.3	0.170	0.250

表 9

番号	試料記号	配合名	第一段/第二段混練排出温度 [°C]/[°C]	バウンドラバー量 [wt%]	加工性 配合物粘度 (130°C)	加硫物性		
						引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ, 50°C)	ウエットスキット性 (Tan δ, 0°C)
実施例3-1	A	S-1	159/158	52	62	17.5	0.147	0.802
実施例3-2	H	S-1	162/159	52	65	14.8	0.155	0.747
実施例3-3	J	S-1	160/162	48	67	18.2	0.153	0.794
実施例3-4	K	S-1	159/158	55	62	17.6	0.138	0.553

表 10

番号	試料 記号	変性率 (%)	配合名	第一段/第二段 混練排出温度 [°C]/[°C]	バウンド ラバー量 [wt%]	加工性 配合物粘度 (130°C)	加硫物性		
							引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ, 50°C)	ウエット スキット性 (Tan δ, 0°C)
実施例4-1	O	72	S-2	162/163	58	74	20.9	0.148	0.815
実施例4-2	Q	65	S-2	161/159	50	68	21.3	0.185	0.780
比較例4-1	P	0	S-2	162/160	53	97	21.1	0.188	0.775

表 11

番号	A-1成分		A-2成分		配合名	第一段/第 二段混練排 出温度 [°C]/[°C]	バウンド ラバー量 [wt%]	加工性 配合物粘 度 (130°C)	加硫物性		
	試料記号	比率 (重量%)	試料記号	比率 (重量%)					引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ, 50°C)	ウエット スキット性 (Tan δ, 0°C)
実施例5-1	A	100	-	-	S-2	158/158	53	48	16.4	0.153	0.843
実施例5-2	A	70	RF	30	S-2	159/160	51	55	18.4	0.163	0.820
実施例5-3	A	20	RF	80	S-2	161/158	48	65	20.5	0.180	0.795
比較例5-1	A	10	RF	90	S-2	159/159	43	70	21.1	0.205	0.770
比較例5-2	-	-	RF	100	S-2	160/160	40	71	21.3	0.215	0.760

A-1成分、A-2成分が油展品の場合は、伸張油を除いたゴム分のみの重量%で表示

表 1 2

番号	A-1成分		A-2成分 (その1)		A-2成分 (その2)		配合名	第一段/第二段 段混練排出温 度[°C]/[°C]	加工性 配合物粘度 (130°C)	加硫物性		
	試料 記号	比率 (重量%)	試料 記号	比率 (重量%)	試料 記号	比率 (重量%)				引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ , 50°C)	ウエットスキット性 (Tan δ , 0°C)
実施例6-1	A	100	-	-	-	-	S-2	約160/約160	48	16.4	0.153	0.843
実施例6-2	A	70	RB	30	-	-	S-2	同上	44	21.1	0.175	0.624
比較例6-1	D	70	RB	30	-	-	S-2	同上	42	19.3	0.203	0.602
実施例6-3	A	55	P	45	-	-	S-2	同上	67	20.3	0.172	0.811
実施例6-4	A	55	R	45	-	-	S-2	同上	62	19.9	0.168	0.833
実施例6-5	A	25	P	75	-	-	S-2	同上	76	19.2	0.179	0.807
実施例6-6	A	20	R	80	-	-	S-2	同上	64	19.9	0.177	0.812
比較例6-2	H	10	S	90	-	-	S-2	同上	68	18.4	0.209	0.855
実施例6-7	A	50	R	30	RD	20	S-2	同上	58	17.8	0.172	0.555
実施例6-8	A	50	S	30	RD	20	S-2	同上	57	16.3	0.165	0.570
実施例6-9	A	40	P	30	RB	30	S-2	同上	68	20.7	0.170	0.625
実施例6-10	A	40	R	30	RB	30	S-2	同上	60	21.3	0.171	0.638
実施例6-11	H	40	R	30	RB	30	S-2	同上	61	19.2	0.168	0.618
実施例6-12	H	40	S	30	RB	30	S-2	同上	63	17.4	0.170	0.653
実施例6-13	O	40	R	30	RB	30	S-2	同上	67	20.2	0.157	0.637
実施例6-14	O	25	R	45	RB	30	S-2	同上	67	21.3	0.163	0.631
実施例6-15	L	40	S	30	RA	30	S-2	同上	63	19.7	0.163	0.602
実施例6-16	L	30	RA	70	-	-	S-2	同上	66	20.2	0.168	0.642
比較例6-3	-	-	RA	70	RB	30	S-2	同上	65	21.7	0.214	0.582
比較例6-4	-	-	RA	80	RD	20	S-2	同上	69	20.4	0.221	0.512
比較例6-5	-	-	P	80	RD	20	S-2	同上	74	19.5	0.185	0.546
比較例6-6	-	-	P	100	-	-	S-2	同上	92	21.1	0.188	0.775

A-1成分、A-2成分が油展品の場合は、伸張油を除いたゴム分のみの重量%で表示

表 13

番号	A-1 成分		A-2 成分		配合名	第一段/第二段混練排出温度 [°C] / [°C]	加工性 配合物粘度 (130°C)	加硫物性	
	試料記号	比率 (重量%)	試料記号	比率 (重量%)				引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ, 50°C)
実施例7-1	M	40	RE (天然ゴム)	60	S-1	160/160	52	22.3	0.102
実施例7-2	N	40	RE (天然ゴム)	60	S-1	161/158	48	20.3	0.097
比較例7-1	-	-	RE (天然ゴム)	100	S-1	162/159	45	25.5	0.125

表 14

番号	試料記号	配合名	シリカ/カーボン量 [重量部]	第一段/第二段混練排出温度 [°C] / [°C]	バウンドラバー量 [wt%]	加工性 配合物粘度 (130°C)	加硫物性		
							引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ, 50°C)	ウエットスリップ性 (Tan δ, 0°C)
実施例8-1	Q	S-2	50/20	161/159	50	68	21.3	0.185	0.780
比較例8-1	Q	S-12	0/70	161/158	35	70	20.3	0.295	0.764
比較例8-2	T	S-2	50/20	159/159	37	72	19.9	0.230	0.762
比較例8-3	X	S-2	50/20	161/158	40	74	20.5	0.205	0.758
比較例8-4	RH	S-12	0/70	160/160	28	53	20.5	0.245	0.432

表 15

番号	試料 記号	配合名	シリカ/ カーボン量 [重量部]	第一段/第 二段混練排 出温度 [°C]/[°C]	パウンド ラバー量 [wt%]	加工性 配合物粘度 (130°C)	加硫物性			備考
							引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ , 50°C)	ウエットスキッド 性 (Tan δ , 0°C)	
実施例9-1	A	S-3	65/5	158/158	53	45	17.5	0.142	0.852	
実施例9-2	A	S-2	50/20	161/159	53	48	16.4	0.153	0.843	
実施例9-3	A	S-4	40/30	159/159	48	48	18.3	0.185	0.813	
比較例9-1	A	S-13	20/50	160/161	40	51	18.4	0.222	0.805	
比較例9-2	A	S-12	0/70	161/158	33	50	18.5	0.242	0.800	

表 16

番号	試料記号	配合名	第一段/第二段 混練排出温度 [°C/°C]	バウンド ラバー量 [wt%]	加工性 配合物粘度 (130°C)	加硫物性		
						引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ , 50°C)	ウエットキッド性 (Tan δ , 0°C)
実施例10-1	U	S-2	160/160	45	70	22.6	0.227	1.025
実施例10-2	V	S-2	161/160	48	63	18.2	0.212	0.975
実施例10-3	Z	S-2	161/158	51	68	20.2	0.202	0.995
比較例10-1	W	S-2	159/161	32	67	16.7	0.258	0.955

表 17

番号	A-1成分		A-2成分 (その1)		A-2成分 (その2)		配合名	第一段/第 二段混練 排出温度 [°C/°C]	加工性 配合物 粘度 (130°C)	加硫物 性 引張強 度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ , 50°C)	ウエットスキ ット性 (Tan δ , 0°C)
	試料 記号	比率 (重量%)	試料 記号	比率 (重量%)	試料 記号	比率 (重量%)						
実施例11-1	V	70	RD	30	—	—	S-3	158/158	65	15.9	0.142	0.465
実施例11-2	V	35	RD	30	RA	35	S-3	160/160	68	18.8	0.154	0.480
実施例11-3	V	58	RD	22	RE	20	S-3	158/158	60	16.5	0.144	0.454
実施例11-4	U	55	RD	45	—	—	S-3	159/161	71	19.6	0.157	0.524
実施例11-5	U	35	RD	30	RA	35	S-3	159/161	72	20.3	0.161	0.504
比較例11-1	—	—	RD	30	RA	70	S-3	158/158	74	21.9	0.185	0.455

A-1成分、A-2成分が油展品の場合は、伸展油を除いたゴム分のみを重量%で表示

表 18

番号	A-1成分		A-2成分(その1)		A-2成分(その2)		配合名	第一段/第二段混練 排出温度 [°C/°C]	加工性	加硫物性		
	試料 記号	比率 (重量%)	試料 記号	比率 (重量%)	試料 記号	比率 (重量%)				配合物 粘度 (130°C)	引張強 度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ, 50°C)
実施例12-1	Q	40	RF	20	RH	40	S-5	161/159	72	21.4	0.180	0.635
実施例12-2	Q	75	RG	25	-	-	S-5	160/160	65	20.8	0.186	0.620
実施例12-3	Q	50	RA	25	RG	25	S-5	161/160	70	22.5	0.190	0.638
実施例12-4	Q	58	RH	42	-	-	S-5	159/158	69	21.2	0.185	0.632
実施例12-5	Q	58	RC	42	-	-	S-5	159/158	63	20.3	0.180	0.618
実施例12-6	Q	40	RA	30	RH	30	S-5	161/160	72	22.3	0.192	0.642
比較例12-1	Q	10	RA	50	RH	40	S-5	160/158	70	18.4	0.221	0.611
比較例12-2	-	-	RA	60	RH	40	S-5	159/157	72	20.1	0.213	0.603
比較例12-3	-	-	RA	60	RC	40	S-5	156/156	68	19.5	0.222	0.615

A-1成分、A-2成分が油展品の場合は、伸展油をのぞいたゴム分のみの重量%で表示

表 19

番号	条 件				加工性	加硫物性		
	試料記号	配合名	シリカの加熱 減量 (Mo) [wt%]	第一段/第二 段焙焼排出温 度 [°C/°C]		引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ, 50°C)	ウエットスキ ット性 (Tan δ, 0°C)
実施例 13-1	J	S-2	2.2	141/138	44	21.7	0.153	0.911
実施例 13-2	J	S-2	2.2	150/150	48	20.8	0.148	0.922
実施例 13-3	J	S-2	1.1	141/139	41	22.0	0.152	0.887
実施例 13-4	J	S-2	4.8	150/155	57	19.1	0.132	0.966
実施例 13-5	J	S-2	6.5	169/169	59	19.3	0.130	0.982
実施例 13-6	J	S-2	6.5	175/170	64	17.9	0.112	1.025
実施例 13-7	J	S-2	8.2	167/168	55	19.8	0.134	0.968
実施例 13-8	J	S-2	4.8	142/140	38	19.4	0.178	0.838

表 20

番号	条 件				加工性	加 硫 物 性			
	試料 記号	配合名	有機シランカ ップリング剤 量 [重量部]	第1段/第2段 混練排出温度 [°C]/[°C]		300%モジュラス (MPa)	引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ, 50°C)	ウエットスキャット性 (Tan δ, 0°C)
実施例14-1	J	S-5	3	160/162	48	11.0	19.7	0.127	0.945
実施例14-2	J	S-6	1	161/161	50	11.8	19.1	0.128	0.957
実施例14-3	J	S-7	0	160/160	62	10.2	16.5	0.165	0.900
実施例14-4	Q	S-5	3	160/161	72	12.9	21.5	0.136	0.895
実施例14-5	Q	S-6	1	158/161	76	14.0	21.3	0.134	0.887
実施例14-6	Q	S-3	6	160/160	71	12.5	22.2	0.170	0.800
比較例14-1	F	S-5	3	159/160	55	10.1	17.0	0.198	0.711
比較例14-2	F	S-6	1	162/162	60	10.3	16.9	0.205	0.702
比較例14-3	F	S-3	6	158/158	42	8.9	17.7	0.195	0.715

表 2 1

番 号	条 件			加工性	加 硫 物 性				
	試料 記号	配合名	第1段/第2段 混練排出温度 [°C]/[°C]		バウンドラ パー量 [wt%]	300%モジュラス (MPa)	引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ,50°C)	ウエットスキット 性 (Tan δ,0.0°C)
実施例15-1	BA	S-3	158/159	40	41	9.8	20.3	0.121	0.925
実施例15-2	BA	S-5	158/159	46	45	12.2	19.6	0.113	0.951
実施例15-3	BB	S-3	160/160	43	44	10.2	20.0	0.118	0.930
実施例15-4	BB	S-5	160/161	50	47	12.4	19.9	0.110	0.968
実施例15-5	BC	S-3	158/158	42	42	11.4	19.8	0.117	0.953
実施例15-6	BD	S-5	160/160	54	43	11.0	19.7	0.127	0.945
比較例15-1	BE	S-3	158/158	32	42	8.9	17.7	0.205	0.705
比較例15-2	RB	S-3	158/160	29	45	7.9	20.3	0.216	0.380

表 2 2

番号	条 件			加工性	加 硫 物 性			
	試料 記号	配合 名	第1段/第2段 混練排出温度 [°C]/[°C]		300%モジュラス (MPa)	引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ, 50°C)	ウエットスキット 性 (Tan δ, 0°C)
実施例16-1	AA	S-5	161/162	64	12.4	21.8	0.126	0.904
実施例16-2	AB	S-5	159/159	72	12.1	21.3	0.135	0.884
実施例16-3	AC	S-5	161/161	70	13.5	19.3	0.140	1.042
比較例16-1	T	S-5	159/159	68	11.2	20.2	0.200	0.820
比較例16-2	Y	S-5	160/160	65	10.9	19.7	0.202	0.810
実施例16-4	AA/RD =80/20	S-5	161/162	59	9.9	22.9	0.142	0.559
実施例16-5	AB/RD =80/20	S-5	159/162	61	9.8	21.5	0.140	0.562
比較例16-3	X/RD =80/20	S-5	158/160	60	9.2	19.5	0.175	0.540
実施例16-5	BA/RA =40/60	S-5	159/161	60	10.3	22.2	0.138	0.850

表 2 3

番号	(A-1)成分 その1		(A-1)成分 その2		条 件		加工性	加 硫 物 性					
	試料 記号	比率 (重 量%)	試料 記号	比率 (重量%)	配合名	第1段/第2段 混練排出温度 [°C]/[°C]		バウンド ラバー 量 [wt%]	配合物 粘度 (130°C)	300%モジュ ー ル (MPa)	引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ , 50°C)	ウエットスキ ット性 (Tan δ , 0°C)
実施例17-1	A	60	Q	40	S-3	160/159	53	55	12.5	18.5	0.140	0.852	
実施例17-2	A	60	AA	40	S-3	160/159	55	55	12.8	19.7	0.115	0.883	
実施例17-3	A	30	AA	70	S-3	160/160	55	65	13.5	20.9	0.114	0.884	
実施例17-4	BA	30	Q	70	S-3	160/161	52	64	13.2	20.4	0.128	0.895	
実施例17-5	BA	30	AA	70	S-3	159/158	58	67	13.3	21.2	0.118	0.905	

産業上の利用可能性

本発明の特定構造のスチレンーブタジエンゴムを補強性シリカ充填材を含む特定の配合で用いることにより、強度特性、加工性、省燃費性能、グリップ性能の良好なタイヤトレッド用加硫ゴム組成物が提供される。またシリカ配合組成物を得るのに必要なシランカップリング剤の減量が可能となる。このタイヤ用加硫ゴム組成物は、省燃費抵能を必要とする自動車タイヤの材料として有用である。

請 求 の 範 囲

1. (A-1) 共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体であって、(1) 該ゴム状重合体の活性末端と、分子中に2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られる変性成分が60重量%を越えて含有するものであり、

(2) 重合体の分子量分布 M_w/M_n が1.05~3.0、

(3) 重合体の重量平均分子量が100,000~2,000,000であるジエン系ゴム状重合体からなる(A) 100重量部の原料ゴム、及び(A)成分100重量部に対してそれぞれ、

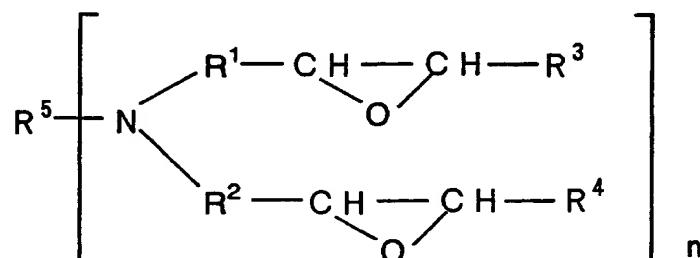
(B) 1~100重量部のゴム用伸展油、

(C) 25~100重量部の補強性シリカ、及び

(D) 合計1.0~20重量部の加硫剤及び加硫促進剤からなるジエン系重合体ゴム組成物。

2. 該多官能化合物が更に1個以上の窒素含有基を持つ、請求の範囲第1項記載のジエン系重合体ゴム組成物。

3. 該多官能化合物が下記一般式で表される、請求の範囲第1項記載のジエン系重合体ゴム組成物。



ここで、 R^1 および R^2 は炭素数1~10の炭化水素基、またはエーテルおよび3級アミンのうち少なくとも1種の基を有する炭素数1~10炭化水素基、 R^3 お

よび R^4 は、水素、炭素数1～20の炭化水素基、またはエーテルおよび3級アミンのうち少なくとも1種の基を有する炭素数1～20の炭化水素基、 R^5 は炭素数1～20の炭化水素基、またはエーテル、3級アミン、エポキシ、カルボニル、ハロゲンのうち少なくとも1種の基を有する炭素数1～20の炭化水素基であり、 n は1～6である。

4. 該多官能化合物が分子中に1個以上のジグリシジルアミノ基を持つ、請求の範囲第3項記載のジエン系重合体ゴム組成物。

5. (A-1)成分の変性成分含有量がクロマトグラフィーで分析されたものである、請求の範囲第1項記載のジエン系重合体ゴム組成物。

6. (C)成分の重量に対して、0.1～20重量%の(E)有機シランカップリング剤を更に含有する、請求の範囲第1項記載のジエン系重合体ゴム組成物。

7. (F)0.1～100重量部のカーボンブラックを更に含有し、(C)成分と(F)成分の合計が30～150重量部である、請求の範囲第1項記載のジエン系重合体ゴム組成物。

8. (F)成分の量が0.1重量部以上、25重量部未満である、請求の範囲第7項記載のジエン系重合体ゴム組成物。

9. (A-1)成分の(2)重合体の分子量分布 M_w/M_n が1.05以上、2.2未満である、請求の範囲第1項記載のジエン系重合体ゴム組成物。

10. (A)成分が、15～99重量%の(A-1)成分、及び(A-2)1～85重量%の(A-1)成分以外の加硫可能なゴム状重合体からなる、請求

の範囲第1項記載のジエン系重合体ゴム組成物。

11. (A-1) 共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体であって、(1) 該ゴム状重合体の活性末端と、分子中に2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られる変性成分が60重量%を越えて含有するものであり、

(2) 重合体の分子量分布 M_w/M_n が1.05~3.0、

(3) 重合体の重量平均分子量が100,000~2,000,000であるジエン系ゴム状重合体からなる(A) 100重量部の原料ゴム、及び(A) 成分100重量部に対してそれぞれ、

(B) 1~100重量部のゴム用伸展油、及び

(C) 25~100重量部の補強性シリカ、からなる初期混練成分を混練排出温度が135~180℃となる条件で1回以上初期混練し、混練後のバウンドラバー量を30~70重量%とし初期混練物を得て、さらに(A) 成分100重量部に対して(D) 合計1.0~20重量部の加硫剤及び加硫促進剤を該初期混練物に添加し、混練排出温度が120℃以下となるように混練して、加硫して得られるジエン系重合体ゴム加硫物。

12. 該初期混練成分が更に(C) 成分の重量に対して0.1~20重量%の(E) 有機シランカップリング剤、及び(A) 成分100重量部に対して0.1~100重量部の(F) カーボンブラックのうち少なくともいずれか1つを含む、請求の範囲第11項記載のジエン系重合体ゴム加硫物。

13. (A) 成分が、15~99重量%の(A-1) 成分、及び(A-2) 1~85重量%の(A-1) 成分以外の加硫可能なゴム状重合体からなる、請求の範囲第11項記載のジエン系重合体ゴム加硫物。

14. (E) 成分の量が(C) 成分の重量に対して0.1重量%以上6重

量%未満である、請求の範囲第12項記載のジェン系重合体ゴム加硫物。

15. (C)成分の加熱減量(Mo)に応じて、下記の混練排出温度(Td)となるように初期混練を行う、請求の範囲第11項記載のジェン系重合体ゴム加硫物。

- 1) $1\% \leq Mo \leq 4\%$ の場合：
 $135 \leq Td \leq 180^{\circ}\text{C}$
- 2) $4\% < Mo \leq 6\%$ の場合：
 $(15 \times Mo + 75)^{\circ}\text{C} < Td \leq 180^{\circ}\text{C}$
- 3) $6\% < Mo \leq 10\%$ の場合：
 $165^{\circ}\text{C} < Td \leq 180^{\circ}\text{C}$

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L9/00, C08L91/00, C08K3/36, C08K3/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L9/00, C08L91/00, C08K3/36, C08K3/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Derwent WPIL "C08L9/06", "epoxy", "glycidyl", "silica" in abstract

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 07-330959, A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 19 December, 1995 (19.12.95), Claims; Par. No. 0016; example (Family: none)	1-15
A	JP, 10-292068, A (Toray Dow Corning Silicone Co., Ltd.), 04 November, 1998 (04.11.98), Claims (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 November, 2000 (20.11.00)

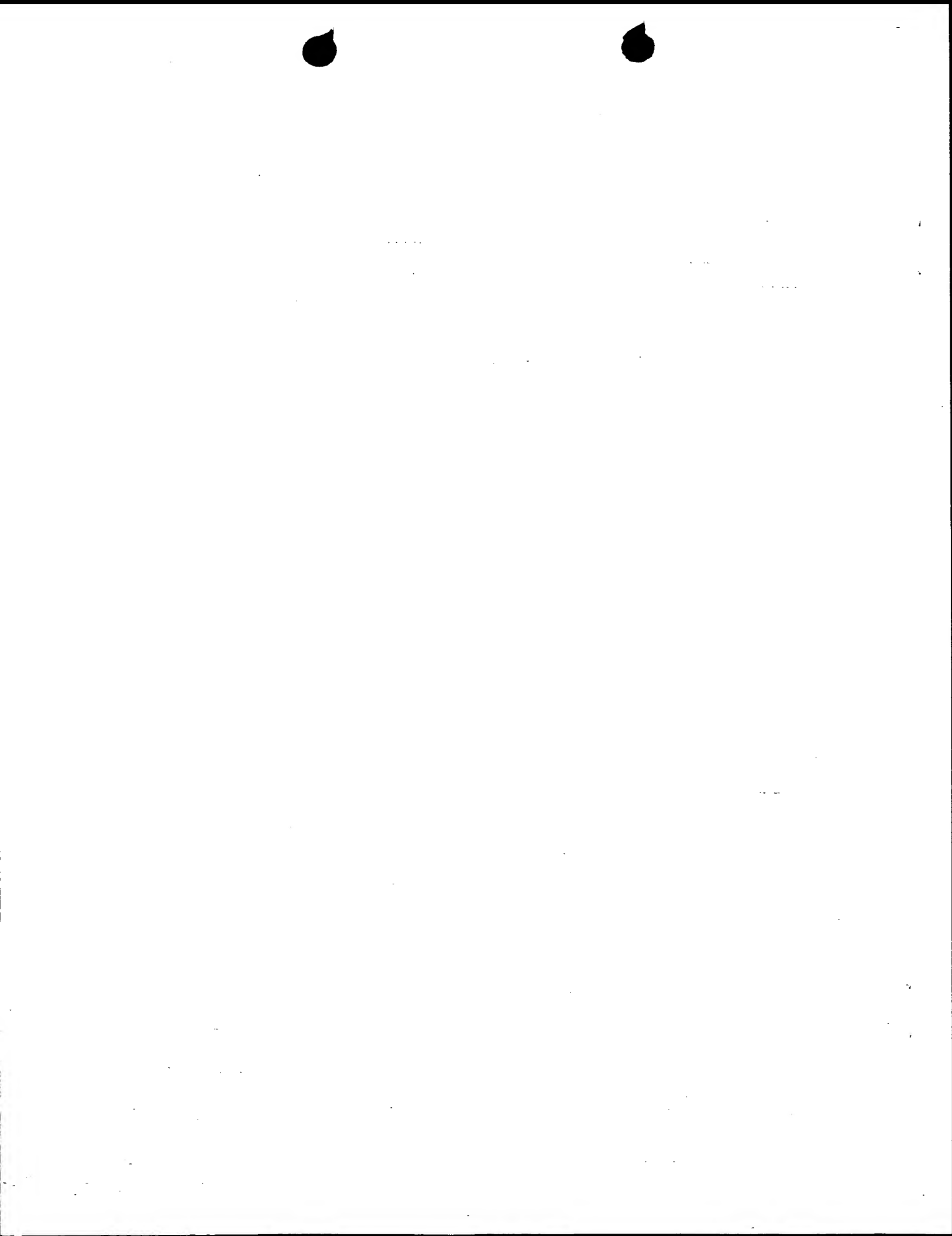
Date of mailing of the international search report
28 November, 2000 (28.11.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/06600

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L9/00, C08L91/00, C08K3/36, C08K3/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L9/00, C08L91/00, C08K3/36, C08K3/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
Derwent WPIL アブストラクト中の "C08L9/06", "epoxy", "glycidyl", "silica"

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 07-330959, A (東洋ゴム工業株式会社) 19. 12月. 1995 (19. 12. 95) 特許請求の範囲、段落0016、実施例 & ファミリーなし	1-15
A	JP, 10-292068, A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 4. 11月. 1998 (04. 11. 98) 特許請求の範囲 & ファミリーなし	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
20. 11. 00国際調査報告の発送日
28.11.00

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 原田 隆興



4 J 9167

電話番号 03-3581-1101 内線 3495



7

8

9

10